

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-356850

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
C08K 5/00  
C08K 5/06  
C08K 5/14  
C08K 5/16  
C08K 5/23  
C08L 61/04  
G03F 7/023  
G03F 7/039  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-121479

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.2000

(72)Inventor : SANG-JUN CHOI

KANG YOOL

CHUNG JEONG-HEE

WOO SANG-GYUN

MOON JU-TAE

(30)Priority

Priority number : 99 9914271  
99 9950903

Priority date : 21.04.1999  
16.11.1999

Priority country : KR

KR

(54) RESIST COMPOSITION AND FINE PATTERN FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the size of an opening formed in a photoresist pattern to the desired size only through one thermal flow step and to easily control the flow rate in the flow step while minimizing the deformation of the vertical profile of the photoresist pattern.

SOLUTION: A resist solution used for forming a photoresist pattern by a photolithography process is mixed with a crosslinking agent capable of causing a partial crosslinking reaction of the resist solution by heat treatment at the glass transition temperature or softening start temperature of the resist solution or above to obtain the objective resist composition. The resist solution comprises a novolak resin and a DNQ compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-356850  
(P2000-356850A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000. 12. 26)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>             | 識別記号           | F I                          | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|--------------------------------------|----------------|------------------------------|-------------------------|
| G 0 3 F 7/004                        | 5 0 1<br>5 0 3 | G 0 3 F 7/004                | 5 0 1<br>5 0 3 A        |
| C 0 8 K 5/00<br>5/06<br>5/14         |                | C 0 8 K 5/00<br>5/06<br>5/14 |                         |
| 審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 11 頁) 最終頁に続く |                |                              |                         |

(21)出願番号 特願2000-121479(P2000-121479)

(22)出願日 平成12年4月21日(2000. 4. 21)

(31)優先権主張番号 1 9 9 9 P - 1 4 2 7 1

(32)優先日 平成11年4月21日(1999. 4. 21)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 1 9 9 9 P - 5 0 9 0 3

(32)優先日 平成11年11月16日(1999. 11. 16)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅蔭洞416

(72)発明者 崔 相 俊

大韓民国ソウル特別市広津区九宜3洞223-1番地

(72)発明者 姜 律

大韓民国京畿道城南市盆唐区野塔洞310-5番地

(74)代理人 100086368

弁理士 萩原 誠

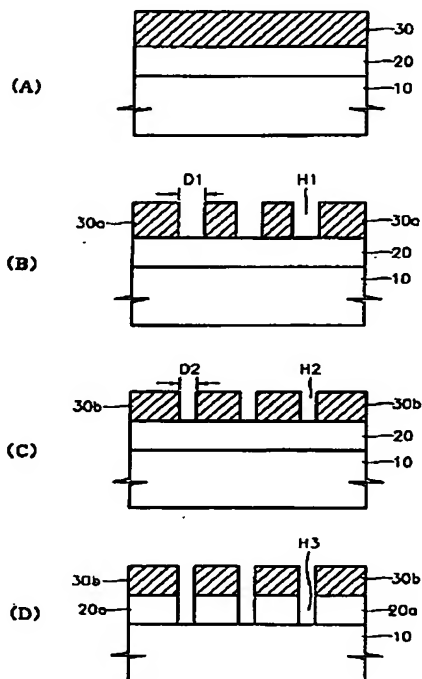
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト組成物とこれを用いた微細パターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 フォトレジストパターンに形成された開口部サイズを1回の熱的フロー工程だけで十分に希望のサイズに縮少でき、しかもフロー工程時前記フォトレジストパターンの垂直プロファイルの変形を最小化しながらフロー速度を容易に制御できるレジスト組成物とこれを用いた微細パターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のレジスト組成物は、フォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成される。



## 【特許請求の範囲】

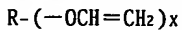
【請求項1】 フォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、

このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 前記レジスト溶液はノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記レジスト溶液はPAG(Photo Acid Generator)を含む化学増幅型レジスト溶液であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記架橋剤は次の式で示される構造のビニルエーテル誘導体であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。



式中、xは2～4で選択される整数で、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素または重量平均分子量が500～5000のオリゴマーである。

【請求項5】 前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項6】 前記架橋剤は1、4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルであることを特徴とする請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 前記架橋剤は自由ラジカル開始剤であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項8】 前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～15重量%の量で含まれることを特徴とする請求項7に記載のレジスト組成物。

【請求項9】 前記自由ラジカル開始剤は過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項7に記載のレジスト組成物。

【請求項10】 前記自由ラジカル開始剤はベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシド及びアゾビス(イソブチロニトリル)よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項9に記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記レジスト組成物は前記レジスト溶液の重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基

をさらに含むことを特徴とする請求項7に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 前記有機塩基はN,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンよりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項11に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 フォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されるレジスト組成物を半導体基板上の被食刻膜上にコーティングしてレジスト組成物層を形成する段階と、

前記レジスト組成物層に対してリソグラフィ工程を行って前記被食刻膜の上面を第1幅だけ露出させる開口部を備えたフォトレジストパターンを形成する段階と、前記フォトレジストパターンを前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で熱処理して、前記レジスト溶液のフローを引き起こすと同時に前記架橋剤による前記レジスト溶液の架橋反応を引き起こすことによって、前記第1幅より小さな第2幅だけ前記被食刻膜の上面を露出させる縮小された開口部を備えた変形されたフォトレジストパターンを形成する段階とを含むことを特徴とする微細パターン形成方法。

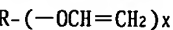
【請求項14】 前記熱処理は、前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度より少なくとも10℃高い温度で行うことを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項15】 前記熱処理は130～170℃の温度で30秒乃至3分間行うことを特徴とする請求項14に記載の微細パターン形成方法。

【請求項16】 前記レジスト溶液はノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項17】 前記レジスト溶液は化学増幅型レジスト溶液であることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項18】 前記架橋剤は次の式で示される構造のビニルエーテル誘導体であることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。



式中、xは2～4で選択される整数で、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素または重量平均分子量が500～5000のオリゴマーである。

【請求項19】 前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求項18に記載の微細パターン形成方法。

【請求項20】 前記架橋剤は1、4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルであることを特徴とする請求項18に記載の微細パターン形成方法。

【請求項21】 前記架橋剤は自由ラジカル開始剤であることを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項22】 前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～15重量%の量で含まれることを特徴とする請求項21に記載の微細パターン形成方法。

【請求項23】 前記自由ラジカル開始剤は過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項21に記載の微細パターン形成方法。

【請求項24】 前記自由ラジカル開始剤はベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシド及びアソビス(イソブチロニトリル)よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項23に記載の微細パターン形成方法。

【請求項25】 前記レジスト組成物は前記レジスト溶液の重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基をさらに含むことを特徴とする請求項13に記載の微細パターン形成方法。

【請求項26】 前記有機塩基はN,N'-ジメチルアニリン、N,N'-ジエチルアニリン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンよりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項25に記載の微細パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレジスト組成物及びこれを用いた半導体素子の製造方法に係り、特にフォトレジストパターンの熱によるフローを用いてリソグラフィ技術の波長限界を超越する微細パターンを形成するのに使用可能なレジスト組成物と、これを用いた微細パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 通常の半導体素子のパターン形成工程では、パターンを形成するための所定の被食刻膜、例えばシリコン膜、絶縁膜、または導電膜上にフォトレジストパターンを形成した後、このフォトレジストパターンを食刻マスクとして前記被食刻膜を食刻して希望のパターンを形成する。

【0003】 半導体素子の高集積化に従ってより小さな

CD(Critical Dimension)のデザインルールが適用され、リソグラフィ工程時より小さな開口サイズを有するコンタクトホールまたはより小さな幅を有するスペースを備えた微細パターンを形成する技術が要求されている。

【0004】 通常のリソグラフィ技術を用いて微細コンタクトホールを形成するための技術として、短波長の露光源(exposure tool)を用いる方法のE-ビームリソグラフィと、ハーフトーン位相反転マスクを用いる方法がある。これらのうち、短波長の露光源を使用する方法では材料依存性及び経済的側面において多くの難しさがある。また、ハーフトーン位相反転マスクを用いる方法ではマスク製作技術及び解像度における限界があつて現実的に150nm以下のサイズを有するコンタクトホールを形成することは非常に難しい。

【0005】 最小配線幅に対する要求に応じるために、従来は前記の通常の方法によって形成されたフォトレジストパターンに熱を加えてレジストのフローを誘発することによってフォトレジストパターンの開口サイズまたはスペース幅を縮めようとする努力が試みられた。フォトレジストパターンの熱的フローを用いる従来の方法では、先ずウェーハ上にコーティングされたレジスト膜をリソグラフィ工程によってパターニングし、その結果得られたレジストパターンのCD(critical dimension)を縮めるために前記レジスト膜のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で前記フォトレジストパターンを熱的にフローさせる。

【0006】 しかし、上記の方法によるレジストフロー時に前記フォトレジストパターンの上部でのレジスト流速及び中間高さ部分でのレジスト流速が一定にならない。特に、レジストパターンの熱的フローによって縮まるCDが100nm以上の場合、前記レジスト膜の急激なフロー特性によってフォトレジストパターンのプロファイルが変形されて中間高さ部分でスエリング(swelling)現象が示されるボウイングプロファイル(bowing profile)が得られる。このように、従来のレジストフロー技術ではフォトレジストパターンの流速を調節し難いので、パターンのプロファイルをバーチカルに維持しながらCDを縮めることは難しかった。

【0007】 最小配線幅を得るためのさらに他の従来の技術として、ハードベーク(hard bake)及びDUV(deep-UV)露光を用いてレジストの流速を制御することによって配線幅を縮めようとする技術が提案されたことがある(米国特許第5,096,802号)。しかし、この技術によれば、フローされたレジストイメージに形成される開口の側壁が傾斜面を形成する。このように傾いた側壁によって限定される開口を含むレジストパターンが形成されれば、後続の乾式食刻工程時前記レジストパターン下部の被食刻膜が前記傾斜面に沿って食刻されて前記被食刻膜でも傾いた側壁によって限定されるホールが形成される。その結果、前記被食刻膜に形成されるホールの上

下部でCD差が誘発される。また、前記レジストパターンに形成される開口側壁の傾斜度が開口ごとに一定になることが不可能であるので、ウェーハ全面にわたって前記被食刻膜に形成される複数のホールでCD差が誘発される。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、従来の技術に係るフォトリソグラフィ工程によってフォトリソパターンを形成する際に、前記レジストパターンで良好な側壁プロファイルを得ることが不可能である。

【0009】本発明は前記従来技術の問題点を鑑みなされたもので、その目的は、リソグラフィ技術での波長の限界を乗り越える微細パターンを形成するのに適したレジスト組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、フォトリソパターンの熱によるフローを用いて微細パターンを形成する場合において、開口またはスペースの側壁プロファイルの変形を最小にしながら最小配線幅を具現できる微細パターン形成方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト組成物は、フォトリソグラフィ工程によってフォトリソパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成される。前記レジスト溶液はノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなりうる。または、前記レジスト溶液はPAG(Photo Acid Generator)を含む化学増幅型レジスト溶液よりなりうる。前記架橋剤は次の式で示される構造のビニルエーテル誘導体で構成されうる。



式中、xは2～4で選択される整数で、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素または重量平均分子量が500～5000のオリゴマーである。前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～20重量%の量で含まれる。望ましくは、前記架橋剤は1、4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルである。また、前記架橋剤は自由ラジカル開始剤よりなりうる。前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1～15重量%の量で含まれる。前記自由ラジカル開始剤は過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物よりなる。望ましくは、前記自由ラジカル開始剤はベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシド及びアゾビス(イソブチロニトリル)よりなる。前記レジスト組成物は前記レジ

スト溶液の重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基をさらに含むことができる。

【0011】本発明に係る微細パターン形成方法では、まず、フォトリソグラフィ工程によってフォトリソパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度での熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤とが混合されて構成されるレジスト組成物を半導体基板上の被食刻膜上にコーティングしてレジスト組成物層を形成する。次に、前記レジスト組成物層に対してリソグラフィ工程を行って前記被食刻膜の上面を第1幅だけ露出させる開口部を備えたフォトリソパターンを形成する。その後、前記フォトリソパターンを前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で熱処理して、前記レジスト溶液のフローを引き起こすと同時に前記架橋剤による前記レジスト溶液の架橋反応を引き起こすことによって、前記第1幅より小さな第2幅だけ前記被食刻膜の上面を露出させる縮小された開口部を備えた変形されたフォトリソパターンを形成する。前記熱処理は、前記レジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度より少なくとも10℃高い温度で行う。望ましくは、前記熱処理は130～170℃の温度で30秒乃至3分間行う。

【0012】本発明によれば、既存のレジスト溶液のパフォーマンスに全く影響を及ぼさずに前記レジスト溶液の種類に従ってフォトリソパターンの熱によるフロー工程時適用される熱処理温度で適切に架橋反応を引き起こせる架橋剤が前記レジスト溶液と混合されたレジスト組成物を提供する。したがって、このレジスト組成物を使用する微細パターン形成方法によれば、フォトリソパターンに形成された開口部サイズを1回の熱的フロー工程だけで十分に希望のサイズに縮小でき、しかも前記フォトリソパターンの熱によるフロー工程時前記フォトリソパターンの垂直プロファイルの変形を最小化しながらフロー速度を容易に制御できる。従って、フォトリソパターンを熱によってフローさせた後にも側壁プロファイルの変形が最小化されてフローされたフォトリソパターンでバーチカルな側壁プロファイルを維持でき、通常のフォトリソグラフィ技術での波長限界を乗り越えた微細なサイズの開口部が形成されたフォトリソパターンを形成できる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明の望ましい実施形態に対して詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施形態に限らず、本発明の技術的な思想範囲内で当分野で通常の知識を有する者によっていろいろの変形が可能である。図1(A)乃至図1(D)は、本発明の望ましい実施形態に係る微細パターン形成方法を説明するために工程順序に従って示す断面図であ

る。図1(A)を参照すれば、半導体基板10上に所定のパターン、例えばコンタクトホールを備えたパターンを形成するための被食刻膜20を形成する。この被食刻膜20は例えばシリコン膜、酸化膜または窒化膜のような絶縁膜、導電膜などいかなる膜質でも形成できる。この被食刻膜20にコンタクトホールを形成するための工程の場合には、この被食刻膜20として酸化膜のような絶縁膜を形成する。

【0014】次いで、通常のフォトリソグラフィ工程によってフォトレジストパターンを形成するのに用いられるレジスト溶液と、このレジスト溶液のガラス転移温度または軟化開始温度(以下、単に"ガラス転移温度"という)以上の温度で熱処理によって前記レジスト溶液の部分的な架橋反応を引き起こせる架橋剤が混合されたレジスト組成物を前記被食刻膜20上にコーティングしてレジスト組成物層30を形成する。

【0015】このレジスト組成物層30を構成する前記レジスト溶液としては、例えばG、i-ライン用、DUV用、ArF用、E-ビーム用またはX線用レジスト溶液を使用できる。例えば、前記レジスト溶液としてノボラック樹脂とDNQ(diazonaphthoquinone)系化合物よりなる組成物またはPAG(Photo Acid Generator)を含む一般的な化学増幅型レジスト溶液が使われる。

【0016】前記レジスト組成物層30を構成する前記架橋剤は、後続のフォトレジストパターンフロー工程時フォトレジストパターン内でレジストの流速を容易に制御するために添加されるものである。この架橋剤は通常のフォトリソグラフィ工程で発揮される前記レジスト溶液のパフォーマンスに全く影響を及ぼさないべきである。従って、レジスト溶液と架橋剤の混合によって得られるレジスト組成物の感度、透過度、貯蔵寿命のような因子を考慮して適当な架橋剤を選定することが重要である。

【0017】前記レジスト組成物に含まれる架橋剤として、例えば化学式1で示される構造のビニルエーテル誘導体を使用できる。

【化1】 $R-(OCH=CH_2)_x$

化学式1中、 $x$ は2~4で選択される整数で、 $R$ は $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素または重量平均分子量が500~5000のオリゴマーである。前記化学式1で示されるビニルエーテル誘導体の例としては、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルまたは1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルがある。前記化学式1で示される架橋剤を前記レジスト溶液に混合して前記レジスト組成物を製造する場合には、前記架橋剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1~20重量%の量で含ませる。

【0018】前記レジスト組成物に含まれる他の架橋剤として自由ラジカル開始剤を使用できる。この自由ラ

ジカル開始剤とレジスト溶液を混合して前記レジスト組成物を製造する場合、前記自由ラジカル開始剤は前記レジスト溶液に含まれたポリマーの重量を基準として1~15重量%の量で添加する。本発明で使用可能な自由ラジカル開始剤としては、例えば過酸化アシル、アルキルパーオキシド、過酸エステル、ヒドロペルオキシド、アゾ化合物などがある。望ましくは、前記ラジカル開始剤としてベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-第3ブチルパーオキシド、クミルヒドロペルオキシドまたはアゾビス(イソブチロニトリル)を使用する。

【0019】前記レジスト組成物に含まれた前記自由ラジカル開始剤のラジカル形成速度を速くするために前記レジスト組成物に有機塩基をさらに添加できる。この場合には、前記レジスト組成物で前記自由ラジカル開始剤と前記有機塩基によって酸化-還元反応を用いるレドックスイニシエーションシステムがなされる。従って、前記レジスト組成物に前記有機塩基を添加することによって前記自由ラジカル開始剤の反応性を調節できる効果がある。本発明で使用可能な前記有機塩基としては、 $N,N'$ -ジメチルアニリン、 $N,N'$ -ジエチルアニリン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどがある。前記有機塩基は前記レジスト溶液の重量を基準として0.01~2.0重量%の量で混合される。

【0020】図1(B)を参照すれば、前記レジスト組成物層30に対して通常のフォトリソグラフィ工程に従ってソフトベキング工程、露光工程、PEB(post-exposure bake)工程及び現像工程を行って、前記被食刻膜20の上面をD1の幅だけ露出させる複数の開口部H1が形成されたフォトレジストパターン30aを形成する。前記ソフトベキング工程は、例えば90~150℃範囲内の温度条件下で60~120秒間実施できる。前記露光工程時、使われたフォトレジスト溶液の種類に従って露光源としてG-ライン、i-ライン、DUV、E-ビーム、X線などを使用できる。前記PEB工程は、例えば90~150℃範囲内の温度条件下で60~120秒間実施できる。前記開口部H1の幅D1は既存の露光によるフォトリソグラフィ技術の波長限界内で得られる開口サイズであって、本発明で得ようとする微細パターン形成に必要な開口幅よりは大きい。

【0021】図1(C)を参照すれば、前記フォトレジストパターン30aを前記レジスト溶液のガラス転移温度より少なくとも10℃高い温度、例えば130~170℃の範囲内で選択される特定温度で所定時間、例えば30秒~3分間熱処理する。その結果、前記フォトレジストパターン30aを構成するレジスト溶液がフローし始まり、これと同時に前記フォトレジストパターン30a内で前記レジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で活性化される架橋剤によって前記フローされているレジ

スト溶液が部分的に架橋反応を起こす。前記架橋剤として自由ラジカル開始剤を使用する場合、前記熱処理によって前記レジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で活性化される自由ラジカル開始剤から自由ラジカルが生成される。この自由ラジカルによって前記フローされているレジスト溶液で部分的に架橋反応が起きる。前記フォトレジストパターン30aが前記レジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で熱処理される間前記レジスト溶液の熱的フローと共に部分的に架橋反応が進行するので、前記フォトレジストパターン30aの全体的なフロー速度を容易に制御でき、フォトレジストパターン30aの側壁プロファイルの変形が最小化される。ここで、前記自由ラジカルによる架橋反応程度を調節するために、架橋剤の種類、架橋剤の添加量、加熱温度、加熱時間などを適切に選択する必要がある。即ち、前記架橋剤の種類、加熱温度及び加熱時間を適切に選択して前記レジスト溶液の架橋反応進行程度を希望のレベルに調節できる。

【0022】上記のようにレジスト溶液のガラス転移温度以上の温度で所定時間熱処理した結果、良好なプロファイルを有する状態で希望の幅(D2)(D1)>D2で前記被食刻膜20の上面を露出させる複数の縮小された開口部H2が形成された変形されたフォトレジストパターン30bを形成する。次いで、変形されたフォトレジストパターン30bが形成された結果物を常温に冷却させる。ここで、前記縮小された開口部H2の幅D2は0.05~0.2μmの範囲までの小さなサイズまでも形成可能であって、通常のフォトリソグラフィ技術での波長限界をはるかに超越している。図1(D)を参照すれば、前記変形されたフォトレジストパターン30bを食刻マスクとして前記縮小された開口部H2を通じて露出される前記被食刻膜20を乾式食刻して、前記半導体基板10の上面を露出させるコンタクトホールH3が形成されたパターン20aを形成する。

【0023】以上のように、本発明に係る微細パターン形成方法によって半導体基板上にコンタクトホールを形成する場合は、レジスト溶液及び架橋剤よりなるレジスト組成物を使用して通常の方法によってフォトレジストパターンを形成した後、前記レジスト組成物のガラス転移温度または軟化開始温度以上の温度で前記フォトレジストパターンを熱処理する。その結果、前記レジスト溶液のフローが起きると同時に前記レジスト溶液のガラス転移温度以上で活性化される架橋剤によって前記レジスト溶液の架橋反応が進行して、フォトレジストパターン内でレジスト溶液のフロー速度を容易に制御できる。従って、フォトレジストパターンの熱的フロー工程によって開口部を縮めることにおいて、1回の工程だけでも前記開口部のサイズを希望のサイズに縮めることができ、フロー工程後得られた変形されたフォトレジストパターンでコンタクトホールの側壁プロファイルの変形が最小

化されてバーチカルな側壁プロファイルを維持できる。

【0024】前記実施形態では半導体素子のコンタクトホールを形成する工程に対してのみ説明したが、本発明はこれに限らない。即ち、本発明はラインエンドスペースパターンを形成するのにも適用でき、既存のフォトリソグラフィ技術の波長限界を乗り越えた0.05~0.2μmの小さな配線幅を有する微細なパターン形成に全て適用できる。

【0025】<評価例1>本発明に係るレジスト溶液と自由ラジカル開始剤の混合物よりなるレジスト組成物の温度依存性を試すために次のような評価を行った。先ず、化学増幅型レジストとして10gのSEPR-430(ShinEtsu Chemical Co.製品)を使用し、自由ラジカル開始剤として0.06gのBP0(benzoyl peroxide)を使用してレジスト組成物を製造した後、これを用いて通常の方法によってウェーハ上に280nm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。前記のような方法で製造された試料を複数個準備した後、前記試料に対して各々155℃、160℃、162℃及び164℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後室温に冷却させた。

【0026】前記のような処理結果得られた変形されたフォトレジストパターンに形成されたコンタクトホールの開口サイズを0.4、0.2及び0のDOF(depth of focus)下で測定し、これより前記熱処理時のフォトレジストパターンのフロー量を評価してその結果を図2に示した。図2の結果から、本発明の微細パターン形成方法に従ってフォトレジストパターンを熱によってフローさせた場合、熱処理温度が高まるにつれてフォトレジストパターンのフロー量が概略線形的に増加することが分かる。また、図示されないが、前記サンプル各々の場合、全てフロー工程後得られた変形されたフォトレジストパターンには、パターンの歪み現象がほとんどなく側壁プロファイルがバーチカルなコンタクトホールが得られることを確認した。前記の結果から、フォトレジストパターンの熱的フローのための熱処理時一定の温度範囲内で熱処理温度を高めるほど、さらに小さな開口サイズを有するコンタクトホールが形成されたフォトレジストパターンを形成できることが分かる。

【0027】<評価例2>本発明に係るレジスト組成物に添加された架橋剤の前記自由ラジカル開始剤の含量が及ぼす影響を次のような方法によって評価した。先ず、化学増幅型レジストとして市販中のDUV用レジストのSEPR-430(ShinEtsu Chemical Co.製品)を使用し、自由ラジカル開始剤として前記レジストの固形分(solids)の重量を基準として各々0重量%、4重量%、6重量%及び8重量%の過酸化ベンゾイル(BP0)を使用してレジスト組成物を製造した後、これを用いて通常の方法によってウェーハ上に320nm(1:2ピッチ)の開口サイズを有す



る複数の開口部が形成されたフォトリソパターンを形成した。このフォトリソパターンを形成するためにソフトバーク工程は100℃の温度で90秒間行い、PEB(post-exposure bake)工程は115℃で90秒間行った。前記のような方法で製造された試料を複数個準備した後、この試料に対して各々145℃、150℃、155℃、160℃及び165℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトリソパターンの熱に

よるフローを誘導した後室温に冷却させた。

【0028】前記のような処理結果得られた変形されたフォトリソパターンに形成されたコンタクトホールの開口サイズを測定し、これより前記熱処理時のフォトリソパターンのフロー量を評価してその結果を表1に示した。

【表1】

| レジスト<br>混合物      | 熱処理温度<br>(℃) | ADI(℃) | AFI(℃)        | Δフロー(nm)     | プロファイル |
|------------------|--------------|--------|---------------|--------------|--------|
| レジスト+<br>0重量%BP0 | 145          | 320    | 262           | 58           | 傾斜面    |
|                  | 150          | 320    | 214           | 106          | 傾斜面    |
|                  | 155          | 320    | 70            | 250          | 傾斜面    |
|                  | 160          | 320    | 0<br>(オープン失敗) | オーバー<br>フロー  | パターン歪み |
|                  | 165          | 320    | (オープン失敗)      | オーバー<br>フロー  | パターン歪み |
| レジスト+<br>4重量%BP0 | 145          | 320    | 320           | 0<br>(フロー無し) | バーチカル  |
|                  | 150          | 320    | 290           | 30           | バーチカル  |
|                  | 155          | 320    | 260           | 60           | バーチカル  |
|                  | 160          | 320    | 120           | 200          | バーチカル  |
|                  | 165          | 320    | (オープン失敗)      | オーバー<br>フロー  | オープン失敗 |
| レジスト+<br>6重量%BP0 | 145          | 320    | 320           | 0<br>(フロー無し) | バーチカル  |
|                  | 150          | 320    | 304           | 16           | バーチカル  |
|                  | 155          | 320    | 286           | 34           | バーチカル  |
|                  | 160          | 320    | 252           | 68           | バーチカル  |
|                  | 165          | 320    | 86            | 234          | バーチカル  |
| レジスト+<br>8重量%BP0 | 145          | 320    | 320           | 0<br>(フロー無し) | バーチカル  |
|                  | 150          | 320    | 320           | 0<br>(フロー無し) | バーチカル  |
|                  | 155          | 320    | 320           | 0<br>(フロー無し) | バーチカル  |
|                  | 160          | 320    | 320           | 0<br>(フロー無し) | バーチカル  |
|                  | 165          | 320    | 308           | 12           | バーチカル  |

表1で、“ADI”は現象後フォトリソパターンに形成された開口部のサイズを測定した結果を示し、“AFI”はフローのための熱処理後得られた変形されたフォトリソパターンに形成されたコンタクトホールのサイズを測定した結果で、“Δフロー”は前記ADIとAFIの差、即ち前記フォトリソパターンのフロー量を意味する。“プロファイル”は前記変形されたプロファイルに形成されたコンタクトホールの側壁プロファイルの形状を説明

している。

【0029】<評価例3>表2は、本発明に係るレジスト組成物で前記自由ラジカル開始剤の含量が及ぼす影響を評価するための他の例である。ここではレジストとして市販中のi-ライン用レジストのip3300(Tokyo Ohk a Kogyo Co.製品)を使用し、自由ラジカル開始剤として前記レジストの重量を基準として各々0重量%及び前記レジストの固形分(solids)の重量を基準として6重量%



の過酸化ベンゾイル(BPO)を使用してレジスト組成物を製造した。その後、前記レジスト組成物を用いて通常の方法によってウェーハ上に510nmの開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。このフォトレジストパターンを形成するためにソフトベーク工程は110℃の温度で90秒間行い、PEB工程は110℃で90秒間行った。前記のような方法で製造された試料を複数個準備した後、この試料に対して各々150℃、155℃、157℃及び159℃の

温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後室温に冷却させた。

【0030】前記のような処理結果得られた変形されたフォトレジストパターンに形成されたコンタクトホール

【表2】

| レジスト<br>混合物      | 熱処理温度<br>(℃) | ADI(℃) | AFI(℃)        | Δフロー<br>(nm) | プロファイル |
|------------------|--------------|--------|---------------|--------------|--------|
| レジスト+<br>0重量%BPO | 150          | 510    | 196           | 314          | 傾斜面    |
|                  | 155          | 510    | 10            | 500          | 傾斜面    |
|                  | 157          | 510    | 0<br>(オープン失敗) | オーバー<br>フロー  | パターン歪み |
|                  | 159          | 510    | 0<br>(オープン失敗) | オーバー<br>フロー  | パターン歪み |
| レジスト+<br>6重量%BPO | 150          | 510    | 425           | 85           | バーチカル  |
|                  | 155          | 510    | 262           | 248          | バーチカル  |
|                  | 157          | 510    | 190           | 320          | バーチカル  |
|                  | 159          | 510    | 124           | 386          | バーチカル  |

表2中の、“ADI”、“AFI”、“Δフロー”及び“プロファイル”は表1で説明した通りである。

【0031】評価例2及び評価例3の結果から、本発明に係るレジスト組成物を使用してフォトレジストパターンを形成した後、フローのための熱処理を行った場合に得られる変形されたフォトレジストパターンで開口サイズの制御が可能なコンタクトホールが形成されうることが分かる。また、レジスト組成物で自由ラジカル開始剤の含量が増加するほどフォトレジストパターンのフロー量が減少してより大きいサイズのコンタクトホールが得られることが分かる。従って、レジスト組成物での自由ラジカル開始剤の含量を調節することによって得ようとするサイズを有するコンタクトホールを形成できる。

【0032】次に、本発明に係る微細パターン形成方法を用いて半導体基板上に微細なコンタクトホールを形成した具体的な実施例を説明する。

<実施例1>市販中のi-ライン用レジスト(ip-3300、Tokyo Ohka Kogyo Co.製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS(hexamethyldisilazane)処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.7μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して100℃の温度で90秒間ソフトベーク工程を行った後、開口数が0.63のi-ラインステップを用いて露光を行い、100℃の温度で90秒間PEB(post-exposure bake)工程を行った。

次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)溶液を用いて現像した後、ウェーハ上に0.35μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを150℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後、室温に冷却させて0.3μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0033】<実施例2>市販中のi-ライン用レジスト(ip-3300、Tokyo Ohka Kogyo Co.製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gと有機塩基のN,N'-ジエチルアニリン2mgとを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.7μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して100℃の温度で90秒間ソフトベーク工程を行った後、開口数が0.63のi-ラインステップを用いて露光を行い、100℃の温度で90秒間PEB(post-exposure bake)工程を行った。次いで、2.38重量%のTMAH溶液を用いて現像した後、ウェーハ上に0.35μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、先ず前記フォトレジストパターンが形成

されたウェーハを150℃の温度で120秒間熱処理した後、室温に冷却させて0.3μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0034】＜実施例3＞市販中のDUV用レジスト(acetal protected-polyhydroxystyrene樹脂; SEPR-430、ShinEtsu Chemical Co.製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して100℃の温度で90秒間ソフトベーキング工程を行った後、開口数が0.45のKrFステッパを用いて露光を行い、115℃の温度で90秒間PEB工程を行った。次いで、2.38重量%のTMAH溶液を用いて60秒間現像した後、ウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを158℃の温度で120秒間熱処理することによって前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導した後、室温に冷却させて0.22μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0035】＜実施例4＞市販中のDUV用レジスト(SEPR-430、ShinEtsu Chemical Co.製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のベンゾイルパーオキシド0.06gと、有機塩基のN,N'-ジエチルアニリン2mgとを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。実施例3と同じ条件でウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、先ず前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを160℃の温度で120秒間熱処理した後、室温に冷却させて0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0036】＜実施例5＞市販中のDUV用レジスト(UV-II、Shipley Chemical Co.製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤のクミルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。

前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して130℃の温度で90秒間ソフトベーキング工程を行った後、開口数が0.45のKrFステッパを用いて露光を行い、140℃の温度で90秒間PEB工程を行った。次いで、2.38重量%のTMAH溶液を用いて60秒間現像した後、ウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを155℃の温度で120秒間熱処理することによって、0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

【0037】＜実施例6＞市販中のDUV用レジスト(UV-II、Shipley Chemical Co.製品)溶液10gに自由ラジカル開始剤の第3ブチルパーオキシド0.06gを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.6μmの厚さでコーティングした。実施例5と同じ条件でウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱によるフローを誘導するために、前記フォトレジストパターンが形成されたウェーハを158℃の温度で120秒間熱処理することによって、0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

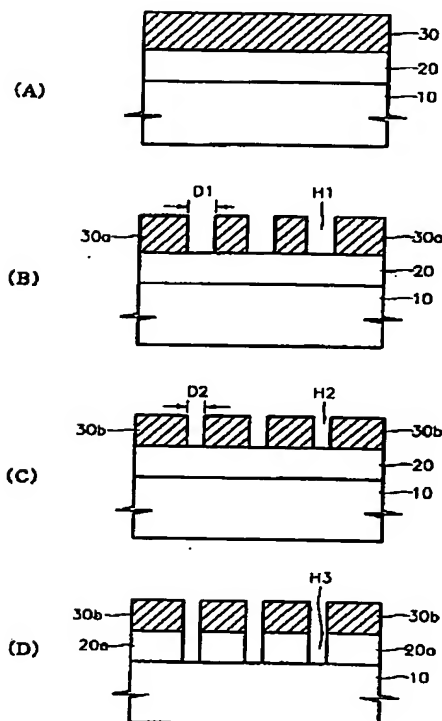
【0038】＜実施例7＞ArF用レジストとして[poly(methyl methacrylate)<sub>30</sub>-t-butyl methacrylate<sub>40</sub>-methacrylic acid<sub>30</sub>]、質量平均分子量=13,500]1.0gとトリフェニルスルホニウムノナプレート(triphenylsulfonium nonaflate)0.02gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶かしてレジスト溶液を製造した。その後、前記レジスト溶液に自由ラジカル開始剤の第3ブチルパーオキシド0.06gと有機塩基のN,N'-ジエチルアニリン2mgを入れて完全に溶かしてレジスト組成物を製造した後、得られたレジスト組成物を0.2μmメンブランフィルタを用いて漉した。その後、HMDS処理したシリコンウェーハ上に前記レジスト組成物を約0.5μmの厚さでコーティングした。前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハに対して130℃の温度で90秒間ソフトベーキング工程を行った後、開口数が0.60のKrFステッパを用いて露光を行い、140℃の温度で90秒間PEB工程を行った。次いで、0.14重量%のTMAH溶液を用いて現像した後、ウェーハ上に0.30μm(1:2ピッチ)の開口サイズを有する複数の開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成した。その後、前記フォトレジストパターンの熱に

よるフローを誘導するために、165℃の温度で120秒間熱処理することによって、0.20μmの開口サイズを有する複数のコンタクトホールが形成された変形されたフォトレジストパターンを形成した。

#### 【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るレジスト組成物は、レジスト溶液のパフォーマンスに全く影響を及ぼさないながら前記レジスト溶液の種類に従ってフォトレジストパターンの熱によるフロー工程時適用される熱処理温度で適切に架橋反応を引き起こせる架橋剤が前記レジスト溶液と混合されている。したがって、前記レジスト組成物を使用して、本発明に係る微細パターン形成方法に従って半導体基板上にコンタクトホールを形成した場合は、フォトレジストパターンに形成された開口部サイズを1回の熱的フロー工程だけで十分に希望のサイズに縮小でき、しかもフォトレジストパターンの熱によるフロー工程時前記フォトレジストパターンの垂直プロファイルの変形を最小化しながらフロー速度を容易に制御できる。従って、フォトレジストパターンを熱によってフローさせた後にも前記フォトレジストパターンの全

【図1】



体的なフロー量が均一に調節されるので、フォトレジストパターンでコンタクトホールの側壁プロファイルの変形が最小化されてバーチカルな側壁プロファイルを維持できる。また、本発明に係る微細パターン形成方法によれば、通常のフォトリソグラフィ技術における波長限界を乗り越えた微細なサイズの開口部が形成されたフォトレジストパターンを形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

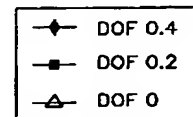
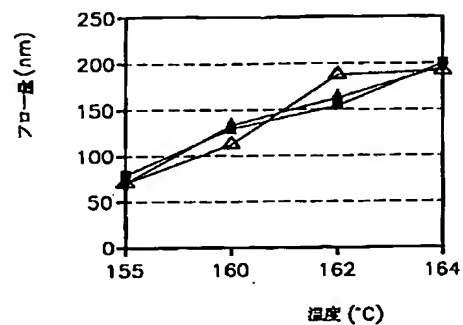
【図1】図1(A)乃至図1(D)は、本発明の望ましい実施形態に係る微細パターン形成方法を説明するために工程順序に従って示す断面図である。

【図2】本発明に係るレジスト組成物の温度依存性を評価するために熱処理温度に従うフォトレジストパターンのフロー量を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 20a パターン
- 30b フォトレジストパターン
- H3 コンタクトホール

【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C 0 8 K 5/16

5/23

C 0 8 L 61/04

G 0 3 F 7/023

7/039

7/40

H 0 1 L 21/027

5 1 1

6 0 1

5 0 1

F I

C 0 8 K 5/16

5/23

C 0 8 L 61/04

G 0 3 F 7/023

7/039

7/40

H 0 1 L 21/30

テームコード (参考)

5 1 1

6 0 1

5 0 1

5 0 2 R

5 6 6

(72)発明者 ▲チャン▼ 正 喜

大韓民国京畿道水原市勤善区勤善洞 現代  
アパート209棟1001号

(72)発明者 ▲ウー▼ 相 均

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 清明  
碧山アパート336棟1706号

(72)発明者 文 周 泰

大韓民国京畿道水原市長安区松竹洞 栄光  
アパート1309号



US006485895B1

(12) **United States Patent**  
**Choi et al.**

(10) **Patent No.:** **US 6,485,895 B1**  
(45) **Date of Patent:** **Nov. 26, 2002**

(54) **METHODS FOR FORMING LINE PATTERNS  
IN SEMICONDUCTOR SUBSTRATES**

JP 6266101 9/1994  
KR 1998-080853 11/1998

(75) **Inventors:** Sang-jun Choi, Seoul (KR); Yool  
Kang, Kyungki-do (KR); Joo-tae  
Moon, Kyungki-do (KR); Jeong-hee  
Chung, Kyungki-do (KR); Sang-gyun  
Woo, Kyungki-do (KR)

(73) **Assignee:** Samsung Electronics Co., Ltd. (KR)

(\*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this  
patent is extended or adjusted under 35  
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) **Appl. No.:** 09/533,770

(22) **Filed:** Mar. 23, 2000

(30) **Foreign Application Priority Data**

Apr. 21, 1999 (KR) ..... 99-14271  
Nov. 16, 1999 (KR) ..... 99-50903

(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>** ..... G03F 7/40

(52) **U.S. Cl.** ..... 430/330; 430/311; 430/313;  
430/326

(58) **Field of Search** ..... 430/311, 313,  
430/326, 330

(56) **References Cited**

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

4,022,932 A \* 5/1977 Feng ..... 427/93  
4,259,430 A \* 3/1981 Kaplan et al. .... 430/191  
4,840,874 A \* 6/1989 Shigemitsu et al. .... 430/296  
5,096,802 A \* 3/1992 Hu ..... 430/328  
5,510,420 A \* 4/1996 Dammel et al. .... 525/134  
6,072,006 A \* 6/2000 Bantu et al. .... 525/262  
6,280,897 B1 \* 8/2001 Asakawa et al. .... 430/270.1  
6,358,672 B2 \* 3/2002 Jeoung et al. .... 430/311  
2002/0028405 A1 \* 3/2002 Kim et al. .... 430/270.1  
2002/0048723 A1 \* 4/2002 Lee et al. .... 430/270.1

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

EP 1 099 983 A1 \* 5/2001 ..... G03F7/039

**OTHER PUBLICATIONS**

Notice to Submit Response, Korean Application No.  
10-1999-0050903, Nov. 15, 2001.

Yamauchi et al.; *0.2  $\mu$ m Hole Pattern Generation by Critical  
Dimension Biassing Using Resin Overcoat*, Jpn. J. Appl.  
Phys. 34:Pt. 1 12B 6615-6621 (Dec., 1995).

\* cited by examiner

*Primary Examiner*—Mark F. Huff

*Assistant Examiner*—Nicole Barreca

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Myers Bigel Sibley &  
Sajovec

(57) **ABSTRACT**

A method for forming a fine pattern in a semiconductor  
substrate, comprises the steps of (a) coating a target layer to  
be etched on a semiconductor substrate with a resist com-  
position comprising at least one compound capable of  
forming a photoresist pattern by a photolithography process,  
and a free radical initiator, wherein the free radical initiator  
is one which is capable of being decomposed by a thermal  
process at a temperature equal to or higher than the glass  
transition temperature of the at least one compound, wherein  
said coating step results in forming a resist compound layer  
comprising the resist composition; (b) performing a lithog-  
raphy process on the resist compound layer to form a  
photoresist pattern of at least one opening having a first  
width, wherein the target layer is exposed through the first  
width; and (c) heating the resist compound layer having the  
photoresist pattern formed therein to a temperature equal to  
or higher than the glass transition temperature of the at least  
one compound, and wherein a partial cross-linking reaction  
in the resist composition occurs by the free radicals pro-  
duced from the free radical initiator resulting in a modified  
photoresist pattern having at least one opening having a  
second width which exposes the target layer, wherein the  
second width is smaller than the first width.

**25 Claims, 2 Drawing Sheets**

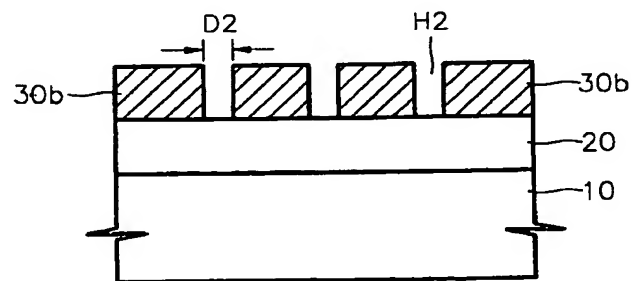
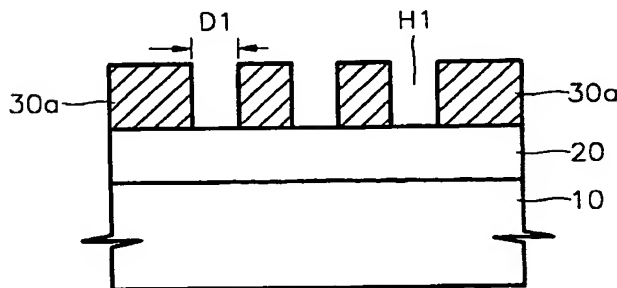


FIG. 1A

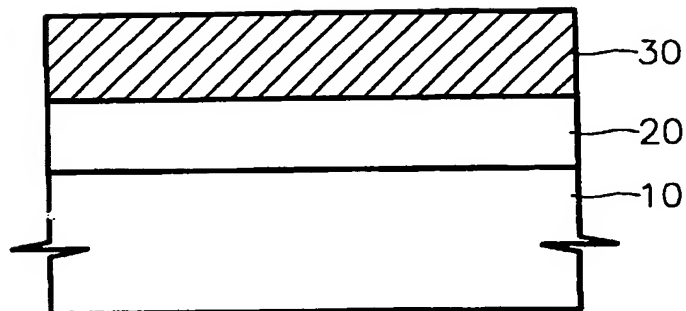


FIG. 1B

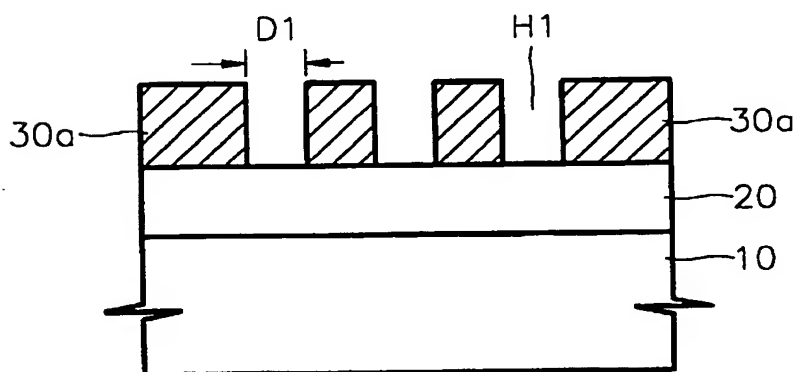


FIG. 1C

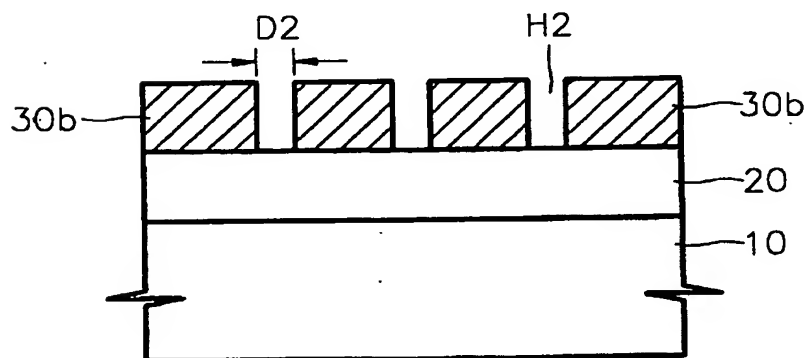


FIG. 1D

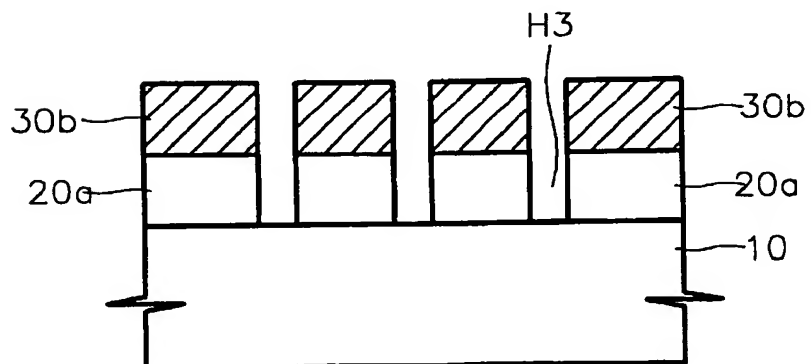
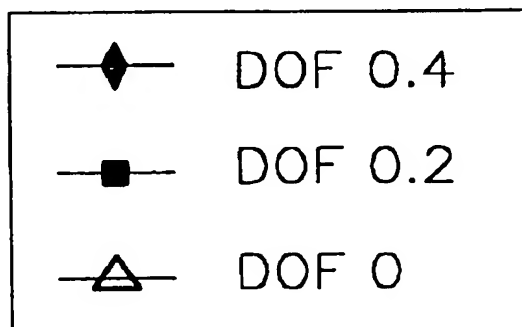
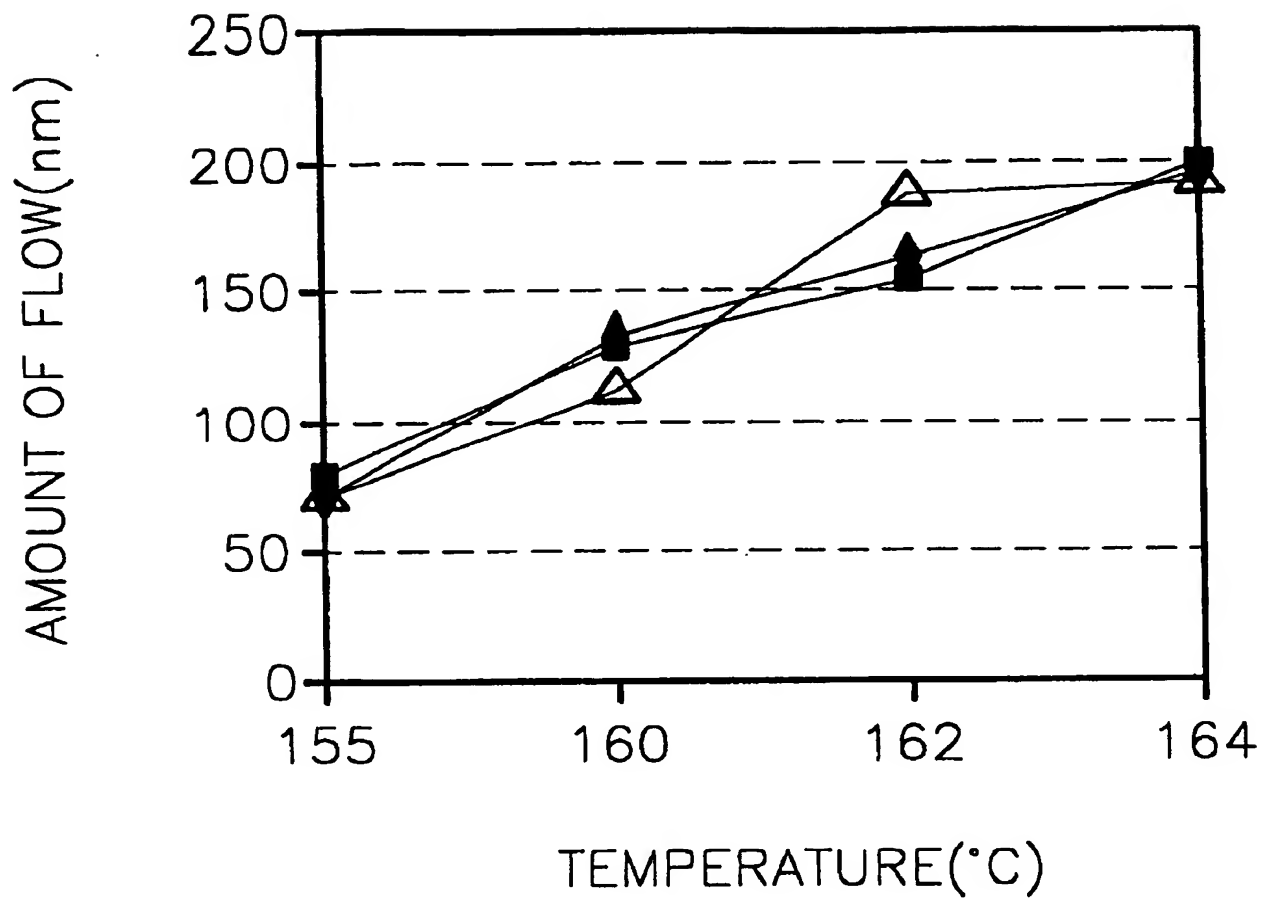


FIG. 2





1

## METHODS FOR FORMING LINE PATTERNS IN SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

### FIELD OF THE INVENTION

The invention generally relates to methods for fabricating semiconductor substrates and compositions of matter employed in such methods.

### BACKGROUND OF THE INVENTION

In a general process for forming patterns for semiconductor memory devices, after a photoresist pattern is formed on a predetermined target layer to be etched for forming patterns, the target layer is typically etched to a desired pattern using the photoresist pattern as an etching mask. Examples of target layers include silicon layers, insulating layers, or conductive layers. Because of the ever increasing integration of semiconductor devices, it is important to develop lithography technology to form contact holes in the semiconductor devices having smaller opening sizes or finer patterns having narrower spaces. Stated differently, it is believed important to develop design criteria for smaller critical dimensions (CD) in the devices.

A photolithography technique employed for forming fine contact holes uses E-beam lithography with an exposure tool of shorter wavelength and a method that uses a half-tone phase shift mask. In particular, the method employing the exposure tool of shorter wavelength is believed to be disadvantageous in that it is material-intensive and thus relatively expensive to implement. Moreover, a method that utilizes the half-tone phase shift mask is believed to possess limitations in mask manufacturing technology and resolution. Accordingly, it may be difficult to obtain contact holes smaller than 150 nm.

In an attempt to meet the demand for devices with smaller feature sizes, efforts have focused on reducing the opening size or space by applying heat to a photoresist pattern such that the photoresist is able to flow. An example of this technique includes coating a resist layer on a wafer patterned by a photolithography process and then causing the photoresist pattern to flow by heating the resist layer to a temperature that is higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the resist layer to reduce the CD of the resultant resist pattern.

Notwithstanding any possible advantages, the above procedure is potentially disadvantageous in that the flow rates in the upper and middle parts of the photoresist pattern are often different. This difference is believed to result in the photoresist pattern having a bowed profile. The bowed profile is believed to be caused by a swelling phenomenon occurring in the middle part of the photoresist pattern. Due to the difficulty in controlling the flow rate of the photoresist pattern by employing conventional resist flow technology, it is often extremely difficult to reduce the CD of the photoresist pattern while maintaining a vertical pattern profile.

U.S. Pat. No. 5,096,802 proposes a photolithographic process for producing a component with reduced feature sizes. The '802 patent proposes controlling the flow rate of a resist through hard baking and deep-UV (DUV) exposure, resulting in the reduced feature sizes. Potential problems

2

may be associated with the '802 patent. For example, the side walls of openings formed in the flowed resist are typically tapered. Accordingly, a target layer underneath the resist pattern is resultantly etched along the tapered side walls during subsequent dry etching. Thus, the upper and lower parts of the openings may have different critical dimensions. In general, the degree of tapering at the side walls of the opening tends to vary among the openings, thereby undesirably causing different critical dimensions to a plurality of holes formed in the target layer over the entire wafer surface. As such, it is typically difficult to obtain a good sidewall profile in a flowed photoresist pattern employing conventional technology.

### SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide methods for forming fine patterns through thermal flowing of photoresist patterns, in which distortion of the profile at the side walls of openings or spaces is minimized, leading to a further reduction in smaller feature size.

It is another object of the present invention to provide compositions suitable for forming fine patterns which go beyond the wavelength limit in a photolithography technology.

In one aspect, the invention provides methods for forming fine patterns in semiconductor substrates. The method first comprises coating a target layer to be etched on a semiconductor substrate with resist compositions. The resist compositions comprise compounds capable of forming a photoresist pattern by a photolithography process, and crosslinking agents. The crosslinking agents are those which are capable of causing partial crosslinking reactions at temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds. The coating steps result in forming resist compound layers comprising the compounds. Thereafter, lithography processes are performed on the resist compound layers to form photoresist patterns of at least one opening having a first width, wherein the target layer is exposed through the first width. Next, the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein are heated to temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds, and partial cross-linking reactions in the resist compositions occur. Modified photoresist patterns result having at least one opening having a second width which exposes the target layer, wherein the second width is smaller than the first width. The methods of the invention are believed to be desirable in that the flow rates of the photoresist patterns may be controlled. Moreover, the methods are potentially simpler relative to conventional methods.

In another aspect, the invention provides resist compositions. The resist compositions comprise compounds capable of forming photoresist patterns by photolithography processes, and crosslinking agents. The crosslinking agents are capable of causing partial cross-linking reactions in the resist compositions to form resist compounds at temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds. The crosslinking agents are advantageous in that they may be employed with a number of compounds without adversely affecting the performance of the resist compositions.

3

In addition to the above, the invention is potentially advantageous in that the distortion of the profile at the side walls of contact holes is minimized, thus allowing for the formation of vertical sidewall profiles. In addition, fine openings which go beyond the wavelength limits in general photolithography technologies can be formed in the photoresist patterns.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIGS. 1A through 1D are sectional views illustrating the sequence of steps in a method for forming a fine pattern according to a preferred embodiment of the present invention; and

FIG. 2 is a graph illustrating the amount of flow of photoresist pattern with respect to the temperature of a thermal process, to evaluate the dependency on temperature of the resist compound according to the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention now will describe more fully hereinafter with reference to the accompanying drawings and examples, in which preferred embodiments of the invention are shown. This invention may, however, be embodied in many different forms and should not be construed as limited to the embodiments set forth herein. Rather, these embodiments are provided so that this disclosure will be thorough and complete, and will fully convey the scope of the invention to those skilled in the art. In the drawings, the thickness of layers and regions are exaggerated for clarity. Like numbers refer to like elements throughout. It will also be understood that when a layer is referred to as being "on" another layer or substrate, it can be directly on the other layer or substrate, or intervening layers may also be present.

In one aspect, the invention relates to methods for forming fine patterns in semiconductor substrates. The method first comprises coating target layers to be etched on semiconductor substrates with resist compositions (e.g., solutions). The resist compositions comprise compounds capable of forming photoresist patterns by photolithography processes and crosslinking agents. The crosslinking agents are those which are capable of causing partial crosslinking reactions in the resist compositions at temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds. The compositions are described in greater detail herein.

The coating steps result in forming resist compound layers comprising the resist compositions. Thereafter, lithography processes are performed on the resist compound layers to form photoresist patterns of at least one opening having a first width, wherein the target layer is exposed through the first width. Preferably, a plurality of openings are formed having the first width. Next, the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein are heated to temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds wherein partial cross-linking reactions in the resist compositions occur. Modified photoresist patterns result having at least one opening of a second width which exposes the target layer, wherein the second width is smaller

4

than the first width. Preferably, a plurality of openings having the second width are formed.

In a preferred embodiment, the heating of the resist compound layers to temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds causes the resist compound layers to flow with partial cross-linking reactions occurring and the formation of at least one opening of a second width resulting.

In various preferred embodiments, the steps of heating the resist compound layers comprises heating the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein to first temperatures which are equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the resist compositions. Thereafter, the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein are cooled to room temperature. The resist compound layers having the photoresist patterns formed therein are then heated to second temperatures which are higher than the first temperatures.

In various preferred embodiments, the methods of the invention may further comprise cooling the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein; and heating the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein to temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the compounds. In these embodiments, the cooling and heating steps occur subsequent to the step of heating the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein to second temperatures.

In certain preferred embodiments, the step of heating the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein to temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or softening temperatures of the compounds comprise heating the resist compound layers to temperatures that exceed the glass transition temperatures or softening temperatures by about 5° C. to about 20° C.

In various preferred embodiments, the step of heating the resist compound layers having the photoresist patterns formed therein to temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or softening temperatures is carried out from about 60 to about 180 seconds.

The methods of the invention may also comprise forming target layers to be etched on semiconductor substrates.

In another aspect, the invention provides resist compositions. The resist compositions comprise compounds capable of forming photoresist patterns by photolithography processes, and crosslinking agents capable of causing partial cross-linking reactions in the compounds at temperatures equal to or higher than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the at least one compounds to form resist compounds.

Various components may be employed as compounds capable of forming photoresist patterns by photolithography processes. As an example, the resist compositions may comprise compounds selected from the groups consisting of Novolak resins, diazonaphthoquinone (DNQ) compounds, and mixtures thereof. Most preferably, the compounds that are employed are Novolak resins and diazonaphthoquinone compounds in combination.

In certain embodiments, the resist compositions may be present in the form of chemically amplified resist compositions comprising photo acid generators (PAG).

5

A number of crosslinking agents may be used in the present invention. In one embodiment, the crosslinking agent is a vinyl ether derivative. An example of a vinyl ether derivative is represented by the formula:



wherein x is an integer ranging from 2 to 4; and R is a C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbon or an oligomer having a weight average molecular weight ranging from about 500 to about 5000. Specific examples of vinyl ethers that can be employed as crosslinking agents include, but are not limited to, 1,4-butandiol divinyl ether, tri(ethyleneglycol)divinyl ether, trimethylolpropane trivinyl ether, 1,4-cyclohexanedimethanol divinyl ether, and mixtures thereof.

In other embodiments, the crosslinking agents may be in the form of free radical initiators. In general, the free radical initiators are preferably selected from those that are capable of being decomposed at temperatures equal to or greater than the glass transition temperatures or the softening temperatures of the at least one compounds. Thus, free radicals are produced which effect the partial crosslinking reactions. Exemplary free radical initiators may include, but not be limited to, acyl peroxides, alkyl peroxides, peresters, hydroperoxides, and azo compounds. In another embodiment, the free radical initiators are selected from the group consisting of benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, cumyl hydroperoxide, and azobis(isobutyronitrile). Other free radical<sup>17</sup> initiators may be employed if so desired.

Various amounts of the crosslinking agent may be employed. Preferably, the crosslinking agent is present in an amount from about 1 to about 20 percent based on the weight of polymer present in said at least one compound. More preferably, the resist compositions comprise from about 1 to about 15 percent by weight of the free radical initiators based on the weight of the solids in the resist compositions. Most preferably, the resist compositions comprise from about 3 to about 15 percent by weight of the free radical initiators based on the weight of the solids in the resist compositions.

The resist compositions may comprise various other materials. In one embodiment, the resist compositions comprise organic bases. The organic bases may be present in various amounts. Preferably, the organic bases are present in amounts of from about 0.01 to about 2.0 percent by weight based on the resist compositions. Examples of organic bases that may be employed include, but are not limited to, N,N'-dimethylaniline, N,N'-diethylaniline, triethylamine, triisobutylamine, diethanolamine, and triethanolamine.

The invention will now be described further with reference to the drawings. It should be appreciated that the embodiments referred to in the drawings are for illustrative purposes only, and are not to be construed as limiting the invention.

FIG. 1A refers to a method for forming a fine pattern according to a preferred embodiment of the present invention. As shown, a target layer 20 is formed on a semiconductor substrate 10 and is etched to form a pattern having, for example, contact holes. The target layer 20 may be in the form of various layers, such as, for example, an insulation layer including a silicon layer, an oxide layer or a nitride layer, and a conductive layer. In order to form contact holes

6

in the target layer 20, the target layer 20 is preferably formed as an insulation layer made of an oxide.

Then, a resist composition comprising at least one compound used in a general photolithography process and a crosslinking agent that is capable of causing a partial crosslinking reaction in the at least one compound by a thermal process higher than the glass transition temperature or the softening temperature (hereinafter the glass transition temperature or the softening temperature shall be referred to as the "transition temperature" for convenience of description), is coated on the target layer 20, resulting in a resist compound layer 30.

The resist composition of the resist compound layer 30 may be any resist composition for G-line, i-line, deep-UV, ArF, E-beams or X-rays. Also, the resist composition may have a positive or negative polarity.

In a preferred embodiment, the resist composition may comprise a Novolak resin and a DNQ compound. The resist composition may be in the form of a general chemically amplified resist composition containing a photo acid generator (PAG).

The crosslinking agent of the resist compound layer 30 may be added for easier control of the flow rate of the resist composition in a photoresist pattern during thermal flowing of the photoresist pattern.

The crosslinking agent preferably should be selected so as to not affect the performance of the resist composition, which may occur during a general photolithography process. Also, it may be important to select an appropriate crosslinking agent in consideration of sensitivity, transmittance or shelf life of the resist compound that is eventually formed by mixing the crosslinking agent with the at least one compound.

In embodiments wherein a free radical initiator is used as the crosslinking agent, an organic base can be further added to the resist composition which may result in a redox initiation system in order to potentially facilitate the formation of free radicals by the free radical initiator. Such a system is believed to encompass an oxidation-reduction reaction between the free radical initiator and the organic base in the resist composition. Thus, the reactivity of the free radical initiator can be potentially controlled by adding the organic base to the resist composition. Examples of organic bases which can be used in the present invention, include, but are not limited to, N,N'-dimethylaniline, N,N'-diethylaniline, triethylamine, triisobutylamine, diethanolamine, and triethanolamine. The organic base is preferably present in an amount ranging from 0.01 to 2.0 percent by weight based on the weight of the at least one compound capable of forming a photoresist pattern by a photo lithography process.

Referring to FIG. 1B, soft baking, exposure, post-exposure baking (PEB) and development are carried out on the resist compound layer 30 according to a general photolithography process. A photoresist pattern 30a results having a plurality of openings H1 present therein each exposing the target layer 30 through a width D1. The width D1 of one opening H1 has a size which can be obtained within the capability of conventional photolithography technology limited by the wavelength, and is typically larger than that of a fine pattern intended by the present invention.

The soft baking process may be performed under various conditions. For example, the soft baking process may be employed at from about 90° C. to about 150° C. for about 60 to about 120 seconds. Moreover, during the exposure process G-line, I-line, DUV, E-beams, or X-rays, may be used as an exposure tool, depending on the type of photoresist solution employed. As an example, the PEB process may be performed at a temperature of from about 90° C. to about 150° C. for about 60 to about 120 seconds.

Referring to FIG. 1C, the photoresist pattern 30a is heated at a temperature which is preferably at least 10° C. higher than the transition temperature of the at least one compound capable of forming a photoresist pattern, such as, for example, from about 120° C. or 130° C. to about 170° C. Preferably, the heating step is carried out for a duration of from about 30 or 60 seconds to about 180 seconds, although other times may be employed. As a result of the heating, the resist composition of the photoresist pattern 30a starts to flow and simultaneously a crosslinking reaction partially occurs in the flowing resist composition due to the crosslinking agent that is activated at a temperature higher than the transition temperature. In the embodiment that employs free radical initiators as the crosslinking agents, free radicals are produced in the photoresist pattern 30a from the free radical initiators which are activated at a temperature higher than the transition temperature. Because of the presence of the free radicals, a partial cross-linking reaction occurs in the flowing resist composition.

While the photoresist pattern 30a is heated to a temperature higher than the transition temperature, a partial cross-linking reaction and the thermal flow of the resist composition are believed to simultaneously occur such that the overall flow rate of the photoresist pattern 30a can be more easily controlled. Thus, distortion of the profile of the photoresist pattern 30a at the side walls may be minimized. The species and amount of the crosslinking agent to be added, and the heating temperature and heating duration may be determined by one skilled in the art in order to potentially adjust the degree of cross-linking reaction such as by, for example, free radicals. Stated differently, the degree of crosslinking in the resist composition can be adjusted to a desired level by appropriately selecting the species of the crosslinking agent, and by appropriately selecting the heating temperature and the heating duration.

As a result of heating the photoresist pattern 30a to a temperature higher than the transition temperature of the at least one compound for a predetermined duration, a modified photoresist pattern 30b, having a plurality of reduced openings H2, each of which exposes the target layer 20 and has a desired width D2 smaller than the width D1, is formed as shown in FIG. 1C.

The resultant structure having the modified photoresist pattern 30b is then cooled to room temperature. The width D2 of the reduced opening H2 can be as small as about 0.05 to about 0.2  $\mu\text{m}$  which may exceed the wavelength limit of a general photolithography process.

Heating the structure illustrated in FIG. 1C to a temperature higher than the transition temperature is performed only once in this embodiment. However, it should be appreciated by one skilled in the art that this heating process can be repeated many times as required. In this case, the heating

temperature can be increased gradually in each step. It is preferable, however, that the temperature be cooled to room temperature after each heating step.

Referring to FIG. 1D, the target layer 20 exposed through the reduced openings H2 is dry etched using the modified photoresist pattern 30b as an etching mask. Pattern 20a having contact holes H3 exposing the semiconductor substrate 10 is thus formed.

The invention is believed to be advantageous. As described above, the methods of the invention allow for forming photoresist patterns using the resist composition described herein. By heating the temperature of the resist composition to a temperature higher than the transition temperature of the resist composition, a crosslinking reaction is effected simultaneously with the flow of the resist composition (which is activated by virtue of being exposed to the transition temperature) and the flow rate of the resist composition in the photoresist pattern can be more easily controlled. When openings in the photoresist pattern become sufficiently small because of a thermal flow process, distortion of the side walls of the resultant contact holes may be minimized. Thus, a vertical side wall profile may result which is highly desirable.

As emphasized herein, the present invention is not limited to the embodiments described herein. As an example, the invention may be applied to the formation of line end space patterns, in addition to the formation of fine patterns having small feature sizes of from about 0.05 to about 0.2  $\mu\text{m}$  which goes beyond the wavelength limit in the conventional photolithography.

The examples are set forth to illustrate the invention and are not meant as a limitation thereon.

#### EXAMPLE 1

The dependency of the resist composition containing at least one compound capable of forming a photoresist pattern and a free radical initiator on temperature was evaluated as follows.

First, 10 gms of SEPR-430 (manufactured by ShinEtsu Co. of Tokyo, Japan) as a chemically amplified resist and 0.06 g of benzoyl peroxide (BPO) as a free radical initiator were mixed to obtain a resist composition. Then, a photoresist pattern having a plurality of openings of a size of 280 nm (1:2 pitch) was formed on a wafer using the resist compound by a general method.

A plurality of samples, i.e., wafers each having the photoresist pattern, were prepared and heated to 155° C., 160° C., 162° C. and 164° C., respectively, for 120 seconds to induce thermal flow of the photoresist pattern. The samples were then cooled at room temperature.

The opening size of each contact hole formed in each resultant modified photoresist pattern was measured under 0.4, 0.2 and 0 depth of focus (DOF), and the amount of flow of the photoresist pattern during the thermal process was calculated from the results. The results are shown in FIG. 2.

FIG. 2 shows that when a photoresist pattern formed by the method for forming a fine pattern according to the present invention is caused to flow by application of heat, the amount of flow of the photoresist pattern linearly increases as the temperature of the thermal process

increases. The minimal distortion of the photoresist pattern in all the modified photoresist patterns after thermal flow, resulting in contact holes each having vertical sidewalls is not illustrated in this figure. Also, it can be hypothesized that the higher the predetermined temperature of the thermal process, the smaller the opening size of the contact holes.

### EXAMPLE 2

The effect of the content of the free radical initiator used as a crosslinking agent in the resist composition according to the present invention was evaluated as follows.

The DUV resist SEPR-430, commercially available from ShinEtsu Co. was employed as a chemically amplified resist, and 0, 4, 6 or 8 wt % of benzoyl peroxide (BPO) as a free radical initiator, were mixed to obtain a resist composition. Then, a photoresist pattern having a plurality of openings each having an opening size of 320 nm (1:2 pitch) was formed on each wafer using the resist composition by employing a general method. For the photoresist pattern, soft baking was carried out at 100° C. for 90 seconds and post-exposure baking (PEB) was performed at 115° C. for 90 seconds.

A plurality of samples, that is, wafers each having the photoresist pattern, were prepared and heated to 145° C., 150° C., 155° C., 160° C. and 165° C., respectively, for 120 seconds to induce thermal flow of the photoresist pattern, and then cooled at room temperature.

The opening size of each contact hole formed in each resultant modified photoresist pattern was measured, and the amount of flow of the photoresist pattern during the thermal process was calculated from the results. Table 1 shows the results.

TABLE 1

| Resist compound        | Temperature of thermal process (° C.) | ADI (nm) | AFI (nm)       | Δ Flow (nm) | Profile      |
|------------------------|---------------------------------------|----------|----------------|-------------|--------------|
| Resist + 0 wt % of BPO | 145                                   | 320      | 262            | 58          | Tapered      |
|                        | 150                                   | 320      | 214            | 106         | Tapered      |
|                        | 155                                   | 320      | 70             | 250         | Tapered      |
|                        | 160                                   | 320      | 0              | Overflow    | Distorted    |
|                        | 165                                   | 320      | (open failure) | Overflow    | Distorted    |
| Resist + 4 wt % of BPO | 145                                   | 320      | 320            | 0           | vertical     |
|                        | 150                                   | 320      | 290            | 30          | vertical     |
|                        | 155                                   | 320      | 260            | 60          | vertical     |
|                        | 160                                   | 320      | 120            | 200         | vertical     |
|                        | 165                                   | 320      | (open failure) | Overflow    | open failure |
| Resist + 6 wt % of BPO | 145                                   | 320      | 320            | 0           | vertical     |
|                        | 150                                   | 320      | 304            | 16          | vertical     |
|                        | 155                                   | 320      | 286            | 34          | vertical     |
|                        | 160                                   | 320      | 252            | 68          | vertical     |
|                        | 165                                   | 320      | 86             | 234         | vertical     |
| Resist + 8 wt %        | 145                                   | 320      | 320            | 0           | vertical     |
|                        |                                       |          |                | (no flow)   |              |

TABLE 1-continued

| Resist compound | Temperature of thermal process (° C.) | ADI (nm) | AFI (nm) | Δ Flow (nm) | Profile  |
|-----------------|---------------------------------------|----------|----------|-------------|----------|
| of BPO          | 150                                   | 320      | 320      | 0           | vertical |
|                 |                                       |          |          | (no flow)   |          |
|                 | 155                                   | 320      | 320      | 0           | vertical |
|                 |                                       |          |          | (no flow)   |          |
| 10              | 160                                   | 320      | 320      | 0           | vertical |
|                 |                                       |          |          | (no flow)   |          |
|                 | 165                                   | 320      | 308      | 12          | vertical |

In Table 1, "ADI" (After Development Inspection) describes the size of opening formed in a photoresist pattern after development, "AFI" (After Flow Inspection) describes the size of openings in the modified photoresist pattern obtained through thermal flow, and "Δ Flow" (the difference between the ADI and AFI) indicates the amount of flow of the photoresist pattern. Also, In the column of "Profile", the profile of the contact holes at the side walls, formed in the modified photoresist pattern, are described.

### EXAMPLE 3

Table 2 shows the results of an experiment conducted in order to investigate the effect content of the free radical initiator contained in the resist composition. An i-line resist ip3300, commercially available from Tokyo Ohka Kogyo Co. of Tokyo, Japan, was employed and 0 wt % and 8 wt % of BPO based on the weight of the resist, as a free radical initiator, were added to the resist to prepare resist compositions.

Then, a photoresist pattern having a plurality of openings of the size of 510 nm was formed on wafers using those compounds formed by a general method. For the photoresist pattern, soft baking was carried out at 110° C. for 90 seconds and PEB was performed at 110° C. for 90 seconds.

A plurality of samples, that is, wafers each having the photoresist pattern, were prepared and heated to 150° C., 155° C., 157° C. and 159° C., respectively, for 120 seconds to lead a thermal flow of the photoresist pattern, and then cooled at room temperature.

The opening size of each contact hole formed in each resultant modified photoresist pattern was measured, and the amount of flow of the photoresist pattern during the thermal process was calculated from the results. The results are shown in Table 2.

In Table 2, "ADI", "AFI", "Δ Flow" and "Profile" have the same meanings as set forth in Table 1. From the results of the Examples 2 and 3, it can be seen that it may be possible to control the opening size of the contact holes formed in the modified photoresist pattern which is obtained through thermal flow using the resist composition according to the present invention. Also, as the content of the crosslinking agent (e.g., free radical initiator) in the resist composition increases, the amount of flow of the photoresist pattern may decrease, and relatively larger contact holes can be formed. Therefore, by adjusting the content of the crosslinking agent in the resist composition, contact holes having a desired size can be obtained.

TABLE 2

| Resist compound        | Temperature of thermal process (°C.) | ADI (nm) | AFI (nm)            | Δ Flow (nm) | Profile   |
|------------------------|--------------------------------------|----------|---------------------|-------------|-----------|
| Resist + 0 wt % of BPO | 150                                  | 510      | 196                 | 314         | Tapered   |
|                        | 155                                  | 510      | 10                  | 500         | Tapered   |
|                        | 157                                  | 510      | 0                   | Overflow    | Distorted |
|                        | 159                                  | 510      | (open failure)<br>0 | Overflow    | Distorted |
| Resist + 6 wt % of BPO | 150                                  | 510      | 425                 | 85          | Vertical  |
|                        | 155                                  | 510      | 262                 | 248         | Vertical  |
|                        | 157                                  | 510      | 190                 | 320         | Vertical  |
|                        | 159                                  | 510      | 124                 | 386         | Vertical  |

Hereinafter, detailed embodiments for forming fine contact holes in a semiconductor substrate by the method according to the present invention will now be described.

## EXAMPLE 4

0.06 g of BPO was employed as a free radical initiator was added to 10 gms of the i-line resist solution ip-3300, commercially available from Tokyo Ohka Kogyo Co. The mixture was completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2 μm membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with hexamethyldisilazane (HMDS) to a thickness of about 0.7 μm.

Soft baking was carried out on the wafer coated with the resist composition at 100° C. for 90 seconds, the resultant structure was exposed using an i-line stepper having a numerical aperture of 0.63, and post-exposure baking (PEB) was performed at 100° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 2.38 wt % of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, resulting in a photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.35 μm (1:2 pitch).

The wafer on which the photoresist pattern had been formed was heated at 150° C. for 120 seconds to induce thermal flow of the photoresist pattern. The wafer was thereafter cooled to room temperature, to form a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.3 μm.

## EXAMPLE 5

0.06 g of BPO as a free radical initiator and 2 mg of N,N'-diethylaniline as an organic base were added to 10 gms of the i-line resist solution ip-3300, commercially available from Tokyo Ohka Kogyo Co. These compounds and completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2 μm membrane filter. The resist composition was then coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.7 μm.

Soft baking was carried out on the wafer coated with the resist composition at 100° C. for 90 seconds. The resultant structure was then exposed using an i-line stepper having a numerical aperture of 0.63, and PEB was performed at 100° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 2.38 wt % of TMAH solution, resulting in a photoresist pattern having a plurality of openings having an opening size of 0.35 μm (1:2 pitch).

The wafer on which the photoresist pattern had been formed, was heated at 130° C. for 120 seconds to lead thermal flow of the photoresist pattern (first heating step) and cooled to room temperature. Then, the resultant structure was heated for 120 seconds at 145° C. which is higher than the temperature in the first heating step, (second heating step). The structure was thereafter cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.3 μm.

## EXAMPLE 6

0.06 g of BPO was employed as a free radical initiator and was added to 10 gms of a DUV resist solution comprising acetal protected-polyhydroxystyrene resin, SEPR-430, commercially available from ShinEtsu Chemical Co. The contents were completely dissolved, and a resist composition resulted. The mixture was filtered through a 0.2 μm membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer and treated with HMDS to a thickness of about 0.6 μm.

A soft baking process was carried out on the wafer coated with the resist composition at 100° C. for 90 seconds. The resultant structure was exposed using a KrF stepper having a numerical aperture of 0.45, and PEB was performed at 115° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 2.38 weight percent of TMAH solution, resulting in a photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30 μm (1:2 pitch).

The wafer in which the photoresist pattern had been formed, was heated to 158° C. for 120 seconds to induce thermal flow of the photoresist pattern. The wafer was then cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.22 μm.

## EXAMPLE 7

0.06 g of BPO was employed as a free radical initiator and 2 mg of N,N'-diethylaniline used as an organic base were added to 10 gms of the DUV resist solution, SEPR430, commercially available from ShinEtsu Co. The contents were completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2 μm membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.6 μm.

A photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30 μm (1:2 pitch) was formed on a wafer under the same conditions as in Example 6. Then, in order to induce thermal flow of the photoresist pattern, the wafer on which the photoresist pattern had been formed, was heated to 140° C., which is the glass transition temperature of the resist, for 120 seconds (first heating step) and cooled to room temperature. Then, the resultant structure was heated to 160° C. which is higher than the temperature in the first heating step, for 120 seconds (second heating step). The structure was thereafter cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20 μm.

## EXAMPLE 8

0.06 g of cumyl peroxide as a free radical initiator was added to 10 gms of the DUV resist solution UV-III, com-



13

mercally available from Shipley Co. of Philadelphia, Pa. The contents were completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.6  $\mu\text{m}$ .

Soft baking was carried out on the wafer coated with the resist composition at 130° C. for 90 seconds, and the resultant structure was exposed using a KrF stepper having a numerical aperture of 0.45. PEB was thereafter performed at 140° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 2.38 wt % of TMAH solution, resulting in a photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch).

Then, in order to control the thermal flow of the photoresist pattern, the wafer on which the photoresist pattern had been formed was heated to 142° C., for 120 seconds (first heating step). This temperature is close to the glass transition temperature of the resist. The wafer was thereafter cooled to room temperature. Then, the resultant structure was heated to 160° C. which is higher than the temperature in the first heating step, for 120 seconds (second heating step). The wafer was thereafter cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20  $\mu\text{m}$ .

## EXAMPLE 9

0.06 g of tert-butyl peroxide as a free radical initiator was added to 10 gms of the DUV resist solution UV-III, commercially available from the Shipley Chemical Co. The contents were completely dissolved resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.6  $\mu\text{m}$ .

A photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch) was formed on a wafer under the same conditions as in Example 8. Then, in order to control the thermal flow of the photoresist pattern, the wafer on which the photoresist pattern had been formed was heated to 145° C. for 120 seconds (first heating step), which is close to the glass transition temperature of the resist. The wafer was thereafter cooled to room temperature. Then, the resultant structure was heated to 160° C. which was higher than the temperature in the first heating step, for 120 seconds (second heating step). The structure is thereafter cooled to room temperature. A modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20  $\mu\text{m}$  was formed.

## EXAMPLE 10

1.0 g of poly(methyl methacrylate<sub>30</sub>-t-butyl methacrylate<sub>40</sub>-methacrylic acid<sub>30</sub>) (weight average molecular weight=13,500) and 0.02 g of triphenylsulfonium nonaflate as a photo acid generator were dissolved in propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA) to prepare a resist solution. 0.06 g of tert-butyl peroxide as a free radical initiator and 2 mg of N,N'-diethylaniline as an organic base were then added to the resist solution and completely dissolved therein, resulting in a resist composi-

14

tion. The mixture was then filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. Then, the resist composition was coated on a silicon wafer and treated with HMDS such that a thickness of about 0.5  $\mu\text{m}$  was achieved.

Soft baking was carried out on the wafer coated with the resist composition at 130° C. for 90 seconds. The resultant structure was exposed using an ArF stepper having a numerical aperture of 0.60, and PEB was performed at 140° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 0.14 weight percent of TMAH solution. A photoresist pattern resulted having a plurality of openings with an opening size of 0.30  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch). The wafer in which the photoresist pattern had been formed was heated to 165° C. for 120 seconds to induce thermal flow of the photoresist pattern. The wafer was then cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20  $\mu\text{m}$ .

## EXAMPLE 11

0.06 g of BPO was employed as a free radical initiator was added to 10 gms of the i-line resist solution ip-3300, commercially available from Tokyo Ohka Kogyo Co. The mixture was completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with hexamethyldisilazane (HMDS) to a thickness of about 0.7  $\mu\text{m}$ .

Soft baking was carried out on the wafer coated with the resist composition at 100° C. for 90 seconds, the resultant structure was exposed using an i-line stepper having a numerical aperture of 0.63, and PEB was performed at 100° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 2.38 wt % of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, resulting in a photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.35  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch).

The wafer on which the photoresist pattern had been formed was heated at 150° C. for 120 seconds to induce thermal flow of the photoresist pattern. A modified photoresist pattern resulted having a plurality of contact holes with an opening size of 0.3  $\mu\text{m}$ .

## EXAMPLE 12

0.06 g of BPO was employed as a free radical initiator and 2 mg of N,N'-diethylaniline used as an organic base were added to 10 gms of the DUV resist solution, SEPR430, commercially available from ShinEtsu Co. The contents were completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.6  $\mu\text{m}$ .

A photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch) was formed on a wafer under the same conditions as in Example 6. Then, in order to induce thermal flow of the photoresist pattern, the wafer on which the photoresist pattern had been formed was heated to 160° C. for 120 seconds. The structure was thereafter cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20  $\mu\text{m}$ .



15

## EXAMPLE 13

0.06 g of cumyl peroxide as a free radical initiator was added to 10 gms of the DUV resist solution UV-III, commercially available from Shipley Co. of Philadelphia, Pa. The contents were completely dissolved, resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.6  $\mu\text{m}$ .

Soft baking was carried out on the wafer coated with the resist composition at 130° C. for 90 seconds, and the resultant structure was exposed using a KrF stepper having a numerical aperture of 0.45. PEB was thereafter performed at 140° C. for 90 seconds. Then, the resultant structure was developed using 2.38 wt % of TMAH solution, resulting in a photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch).

Then, in order to control the thermal flow of the photoresist pattern, the wafer on which the photoresist pattern had been formed was heated to 155° C. for 120 seconds. The wafer was thereafter cooled to room temperature, resulting in a modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20  $\mu\text{m}$ .

## EXAMPLE 14

0.06 g of tert-butyl peroxide as a free radical initiator was added to 10 gms of the DUV resist solution UV-III, commercially available from the Shipley Chemical Co. The contents were completely dissolved resulting in a resist composition. The mixture was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter. The resist composition was coated on a silicon wafer treated with HMDS to a thickness of about 0.6  $\mu\text{m}$ .

A photoresist pattern having a plurality of openings with an opening size of 0.30  $\mu\text{m}$  (1:2 pitch) was formed on a wafer under the same conditions as in Example 13. Then, in order to induce the thermal flow of the photoresist pattern, the wafer on which the photoresist pattern had been formed is heated to 158° C. for 120 seconds. The structure is thereafter cooled to room temperature. A modified photoresist pattern having a plurality of contact holes with an opening size of 0.20  $\mu\text{m}$  was formed.

The resist composition according to the present invention may be formed by mixing the at least one compound present in a solution with a crosslinking agent, selected according to the type of at least one compound contained in the resist composition (e.g., solution). The crosslinking agent preferably causes an appropriate crosslinking reaction at a temperature allowing for thermal flow of the photoresist pattern, without affecting performance of the resist composition. Therefore, when contact holes are formed in a semiconductor substrate using the resist composition by the method according to the present invention, the flow rate of the resist composition in the photoresist pattern can be more easily controlled with minimal distortion of the vertical profile of the photoresist pattern.

Therefore, even after the thermal flow occurs, the overall flow rate of the photoresist pattern can be more uniformly controlled, so that distortion of the profile of the contact holes at the side walls can be minimized. A vertical side wall

16

profile may be thus maintained. By employing the method for forming a fine pattern according to the present invention, it is possible to obtain a photoresist pattern having fine openings which is beyond the capability of the general photolithography technology limited by the wavelength of the exposure light.

While this invention has been particularly shown and described with reference to preferred embodiments thereof, it will be understood by those skilled in the art that various changes in form and details may be made therein without departing from the spirit and scope of the invention as defined by the appended claims.

What is claimed:

1. A method for forming a fine pattern in a semiconductor substrate, comprising the steps of:

(a) coating a target layer to be etched on a semiconductor substrate with a resist composition, the resist composition comprising at least one compound capable of forming a photoresist pattern by a photolithography process and a crosslinking agent capable of causing a partial crosslinking reaction in the resist composition at a temperature equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the at least one compound, wherein said coating step results in forming a resist compound layer comprising the resist composition;

(b) performing a lithography process on the resist compound layer to form a photoresist pattern of at least one opening having a first width, where the target layer is exposed through the first width; and

(c) heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a temperature equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the at least one compound, and wherein a partial cross-linking reaction in the resist composition resulting in a modified photoresist pattern having at least one opening having a second width which exposes the target layer, wherein said second width is smaller than the first width, wherein said step of heating the resist compound layer comprises:

heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a first temperature which is equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the at least one compound;

cooling the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to room temperature; and heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a second temperature which is higher than the first temperature.

2. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein comprises heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a temperature equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the at least one compound such that the resist compound layer flows.

3. The method of claim 1, wherein the at least one opening having a first width comprises a plurality of openings.

4. The method of claim 1, wherein the at least one opening having a second width comprises a plurality of openings.

17

5. The method of claim 1, further comprising:  
cooling the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein; and  
heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to the temperature equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the at least one compound;  
wherein said cooling and heating steps occur subsequent to said step of heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a second temperature.
6. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a temperature equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the resist composition comprises heating the resist compound layer to a temperature that exceeds the glass transition temperature by a temperature ranging from about 5° C. to about 20° C.
7. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer having the photoresist pattern formed therein to a temperature equal to or higher than the glass transition temperature or the softening temperature of the resist is carried out from about 60 to about 180 seconds.
8. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer is performed at a temperature of at least about 10° C. greater than the glass transition temperature or the softening temperature of the at least one compound.
9. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer is performed at a temperature of from about 130° C. to about 170° C.
10. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer occurs from about 30 seconds to about 3 minutes.
11. The method of claim 1, wherein said step of heating the resist compound layer is performed at a temperature of from about 130° C. to about 170° C. and from about 30 seconds to about 3 minutes.
12. The method of claim 1, wherein said at least one compound is selected from the group consisting of a Novolak resin, a diazonaphthoquinone compound, and mixtures thereof.
13. The method of claim 1, wherein said resist composition is a chemically amplified resist composition comprising a photo acid generator.
14. The method of claim 1, wherein said crosslinking agent is a vinyl ether derivative.

18

15. The method of claim 14, wherein the vinyl ether derivative is represented by the formula:



wherein x is an integer ranging from 2 to 4; and R is a C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> hydrocarbon or an oligomer having a weight average molecular weight ranging from about 500 to about 5000.

16. The method of claim 1, wherein said crosslinking agent is present in an amount from about 1 to about 20 percent based on the weight of polymer present in said at least one compound.

17. The method of claim 1, wherein said crosslinking agent is selected from the group consisting of 1,4-butanediol divinyl ether, tri(ethyleneglycol)divinyl ether, trimethylpropane trivinyl ether, 1,4-cyclohexanedimethanol divinyl ether, and mixtures thereof.

18. The method of claim 1, wherein said crosslinking agent is a free radical initiator.

19. The method of claim 18, wherein the free radical initiator is present in an amount of from about 1 to about 15 percent based on the weight of polymer present in said at least one compound.

20. The method of claim 18, wherein the resist composition comprises from about 3 to about 15 percent by weight of said free radical initiator based on the weight of the solids in the resist composition.

21. The method of claim 18, wherein said free radical initiator is selected from the group consisting of acyl peroxides, alkyl peroxides, peresters, hydroperoxides, azo compounds, and mixtures thereof.

22. The method of claim 18, wherein said free radical initiator is selected from the group consisting of benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, cumyl hydroperoxide, azobis (isobutyronitrile), and mixtures thereof.

23. The method of claim 1, wherein said resist composition further comprises an organic base.

24. The method of claim 23, wherein the organic base is present in an amount of from about 0.01 to about 2.0 percent by weight based on the at least one compound.

25. The method of claim 23, wherein the organic base is one selected from the group consisting of N,N'-dimethylaniline, N,N'-diethylaniline, triethylamine, triisobutylamine, diethanolamine, triethanolamine, and mixtures thereof.

\* \* \* \* \*